

L4 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN
ACCESSION NUMBER: 1983-773212 [39] WPIX
DOC. NO. CPI: C1983-092859
TITLE: Storage stable thermosetting moulding compsn. - contg.
epoxy resin, alkenyl phenol polymer, latent curing
accelerator and filler.
DERWENT CLASS: A21
PATENT ASSIGNEE(S): (HITB) HITACHI CHEM CO LTD; (HITA) HITACHI LTD
COUNTRY COUNT: 1
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
JP--58138729	A	19830817	(198339)*		9		<--
JP--91015655	B	19910301	(199113)				

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
JP--91015655	B	1982JP-0019740	19820212

PRIORITY APPLN. INFO: 1982JP-0019740 19820212

INT. PATENT CLASSIF.: C08G-059-62; C08L-025-08

BASIC ABSTRACT:

JP 58138729 A UPAB: 19930925

Compsn. contains, as essential ingredients, (a) epoxy resin, (b) alkenyl phenol polymer, (c) latent curing accelerator, and (d) fibre and/or particulate filler, and (b) in powder (pref. less than 200 mesh) is dispersed in (a) together with (d). (a) has a softening pt. of less than 65 deg.C or is in liq. state at room temp.

Pref. (c) is urea cpd. of formula (I) or at least one cpd. selected from tetra-substd. borates of ammonium, phosphonium, arsonium, imidazolinium, pyridinium and morpholinium cpds. In (I), R1 is halogen; R2 and R3 are H, alkyl, alkoxy or (substd.) cycloalkyl gp.; n is 0 to 2. (I) are e.g. 3- (parachlorophenyl) -1,1- dimethyl urea and 3-(3,4-dichlorophenyl) -1- methoxy -1-methyl urea. (c) is used in amt. of 0.1-5 wt.% of (a).

The moulding compsn. has good storage stability, is fast curing and produces moulding prods. with excellent mechanical properties at high temp.

0/4

FILE SEGMENT: CPI
FIELD AVAILABILITY: AB
MANUAL CODES: CPI: A04-C; A05-A01B; A07-A04A; A08-D; A08-D04; A08-R01

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開

昭58—138729

⑤ Int. Cl.³
C 08 G 59/62
C 08 L 25/08

識別記号

庁内整理番号
6958—4 J
7016—4 J

④ 公開 昭和58年(1983) 8月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭ 熱硬化性成形組成物

⑯ 特 願 昭57—19740

⑰ 出 願 昭57(1982) 2月12日

⑱ 発 明 者 尾形正次

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 石井健夫

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑱ 発 明 者 和嶋元世

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑳ 出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内1丁目5
番1号

㉑ 出 願 人 日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番
1号

㉒ 代 理 人 弁理士 中本宏

明 細 書

1. 発明の名称

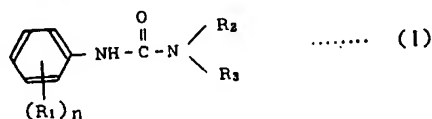
熱硬化性成形組成物

2. 特許請求の範囲

1. (a)エポキシ樹脂、(b)アルケニルフエノール系重合体、(c)潜在性硬化促進剤よりなる樹脂成分と(d)繊維及び／又は粒状充てん剤を必須成分とする熱硬化性成形組成物において、上記のアルケニルフエノール系重合体が粉末のまま充てん剤と共にエポキシ樹脂に分散混合していることを特徴とする熱硬化性成形組成物。

2. 該(a)エポキシ樹脂が軟化温度が65℃以下又は室温で液状のエポキシ樹脂である特許請求の範囲第1項記載の熱硬化性成形組成物。

3. (c)潜在性硬化促進剤は一般式(1)



(ここで、R₁はハロゲン、R₂及びR₃は水素、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基又は置換シクロアルキル基を表す。nは0～2の整数を表す)で示される尿素系化合物又はアンモニウム化合物、ホスホニウム化合物、アルソニウム化合物、イミダゾリニウム化合物、ビリジニウム化合物若しくはモルホリニウム化合物の各テトラ置換ボロン塩からなる群から選ばれる1種以上の化合物である特許請求の範囲第1項記載の熱硬化性成形組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は熱硬化性成形組成物に係り、特に貯蔵安定性が良好なうえに速硬化性で、しかも成形品は高温の機械特性に優れ、高温で長期間使用しても劣化が起らない熱硬化性成形組成物に関する。

周知のように、酸無水物、アミン化合物、フェノール化合物、イソシアネート化合物等を硬化剤にしたエポキシ樹脂組成物は硬化物の機械、

電気、化学的諸特性が良好なために注型、含浸、塗装、積層及び成形材料等の広い分野に利用されている。

しかし、上記のような各種硬化剤を配合したエポキシ樹脂組成物においては貯蔵安定性、硬化性、硬化物の耐熱性等の要求を同時に満足することが難しく、工業上重要な技術課題になっている。例えば、成形材料の分野では硬化剤として酸無水物芳香族ポリアミン、フェノールノボラック、ポリアミノビスマレイミドなどが用いられる。ところがこれらの硬化剤を配合したエポキシ樹脂は硬化に際して高温長時間の加熱が必要なため、通常は硬化促進剤を配合し硬化時間の短縮を図っている。しかし、それでも成形材料の成形には3分前後の時間を要し熱可塑性成形組成物に比べると成形時間が長くその短縮が強く望まれている。更に、芳香族ポリアミン又はポリアミノビスマレイミドを用いた系は貯蔵安定性に問題がある。また、成形品の耐熱性を樹脂硬化物のガラス転移温度を例にとつて

みると酸無水物、芳香族ポリアミン、フェノールノボラック系は高々150℃前後であり耐熱性が劣る。これに対しポリアミノビスマレイミド系はガラス転移温度が200℃以上になり硬化物の高温の機械、電気特性が良好である。しかし、上記のように貯蔵安定性及び硬化性に問題がある。

ところで、特開昭49-93494号、特開昭53-71300号(特公昭55-29522号)あるいは特開昭55-36212号によればエポキシ樹脂の硬化剤としてフェノールノボラックの代りにアルケニルフエノール系の共重合体を使用すると硬化促進剤を併用することなしに比較的短時間の加熱で硬化物になり得てしかも硬化物は耐熱性が優れ、注型用あるいは銅張積層板や電気絶縁材用の含浸用に有用なことが記載されている。しかし、エポキシ樹脂の硬化剤として使用して耐熱性の良好な硬化物を与えることのできるアルケニルフエノール系重合体は重合度20以上(分子量約3000以上)

の高重合体であり、温度が160℃以上と高く、また熔融粘度も極めて高い。そのため上記公知例では複合材料を作製する具体的方法として、まず樹脂組成物を硬化温度以下の温度で加熱熔融するか、あるいは適当な溶媒に溶解し、該溶融物あるいは溶液を有機繊維、黒鉛繊維、ガラス繊維、アスベスト、鉱さい綿、マイカ等の補強材に含浸させ、溶液を用いた場合には含浸後溶媒を揮発その他適当な手段で除去し、含浸物例えばいわゆるバルクモールディングコンパウンド、あるいはブリブレグマツトとする方法が提示されているが、作業性が著しく劣るという問題がある。また、アルケニルフエノール系重合体は硬化促進剤を併用しなくてもエポキシ樹脂とは180℃以上の温度で30~90分程度加熱すれば硬化するが、熱硬化性成形組成物は熱可塑性成形組成物に比べて成形時間が長いことから速硬化タイプのものが強く望まれており、速硬化性の成形組成物を得るためには硬化促進剤の使用が必須条件になる。アルケニルフエノ

ール系重合体を硬化剤とするエポキシ樹脂組成物に有効な硬化促進剤としては第3級アミン、ポリアミン、尿素、ジシアンジアミド、ジメチルホルムアミド、三フッ化ホウ素・アミン錯体などが知られている。しかし、これらの硬化促進剤を用いて樹脂組成物を加熱熔融しようとする、樹脂組成物が加熱中にゲル化してしまつたり、作製した成形組成物の貯蔵安定性あるいは硬化性が充分でない等の問題点がある。また、成形組成物の作成方法として樹脂組成物を適当な溶媒に溶解し、この溶液を各種補強材あるいは充てん剤に含浸させた後溶媒を除去する方法は作業が非常に煩雑なうえに、残留溶媒の影響によつて樹脂本来の機械特性や電気特性あるいは長期の熱劣化特性が著しく損われる欠点がある。そのため、アルケニルフエノール系重合体を硬化剤とするエポキシ樹脂系の成形組成物はこれまで余り実用されたことがなかつた。

本発明は上記現状にかんがみてなされたものであり、特に貯蔵安定性が良好なうえに、速硬

化性で、しかも成形品は耐熱耐久性が優れた成形組成物を提供するものである。

すなわち、本発明を概説すれば、本発明は、(a)エポキシ樹脂、(b)アルケニルフエノール系重合体、(c)潜在性硬化促進剤よりなる樹脂成分と(d)繊維及び／又は粒状充てん剤を必須成分とする熱硬化性成形組成物において、上記のアルケニルフエノール系重合体が粉末のまま充てん剤と共にエポキシ樹脂に分散混合していることを特徴とする熱硬化性成形組成物に関する。

本発明に使用する(a)エポキシ樹脂は一分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有する公知のエポキシ樹脂全般を指すものであるが軟化温度が65℃以下又は室温で液状のものが好ましい。具体的にはビスフェノールAとエピクロロヒドリンとから得られるビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック樹脂にエピクロロヒドリンを反応させて得られるノボラック型エポキシ樹脂、キシレンとホルマリンあるいはトルエンとパラホルムアルデヒドとを反応させて得ら

れるキシレン樹脂若しくはトルエン樹脂とフェノール類との縮合物にエピクロロヒドリンを反応させて得られるポリフェノール系エポキシ樹脂、レゾールあるいはハイドロキノンのような多価フェノール系樹脂にエピクロロヒドリンを反応させて得られるポリヒドロキシベンゼン系エポキシ樹脂、芳香族あるいは脂肪族カルボン酸にエピクロロヒドリンを反応させて得られるエポキシ樹脂、ビニルポリマーから得られるエポキシ樹脂、グリセリンのような多価アルコールから得られるエポキシ樹脂、シクロヘキセン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンのような脂環式化合物から得られるエポキシ樹脂、でんぶんあるいは不飽和高級脂肪酸のとき天然物から得られるエポキシ樹脂、アニリンあるいは脂肪族アミンなどから得られる含窒素エポキシ樹脂、イソシアヌル酸から得られる含窒素ヘテロ環を有するエポキシ樹脂、エポキシ樹脂にシラノールを反応させて得られる含ケイ素エポキシ樹脂、炭素-炭素2重結合を有するケイ素

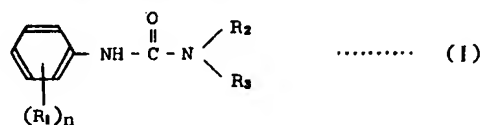
化合物を酸化して得られる含ケイ素エポキシ樹脂、オレフィン性の不飽和基を有する亜りん酸エステルを過酢酸でエポキシ化したエポキシ亜りん酸、ケイ素、りん以外の重金属をキレート形で含むエポキシ樹脂などがあり、これらは単独又は2種以上混合して用いることができる。

また、(b)アルケニルフエノール系重合体とはビニルフエノール、n-プロペニルフエノール、イソプロペニルフエノール、n-ブテニルフエノールあるいはこれらの誘導体などを熱重合、イオン重合又はラジカル重合させて得られるポリマーである。その重合度は数量体から数万量体まで広範囲のものがあるが、樹脂組成物の取扱性、成形組成物作製時の作業性、成形組成物の成形性、成形品の諸特性等との関連で重合度は20~80(平均分子量で3,000~8,000程度、熔融温度で160~220℃)のものが望ましい。

またアルケニルフエノール系重合体は粉末のまま充てん剤成分と共にエポキシ樹脂と混合す

するため、その粒径はなるべく細かい方が良く200メツシュ(74μm)以下の微粉末のものをを用いることが望ましい。

更に、(c)潜在性硬化剤としては、一般式(I)



(ここでR₁はハロゲン、R₂及びR₃は水素、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基または置換シクロアルキル基を表す。nは0~2の整数を表す)で表される尿素系化合物又はアンモニウム化合物、ホスホニウム化合物、アルソニウム化合物、イミダゾリニウム化合物、ビリジニウム化合物若しくはモルホリニウム化合物の各テトラ置換ボロン塩からなる群から選ばれる1種以上の化合物が望ましい。具体的には3-(パラクロロフェニル)-1、1-ジメチルウレア、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1、1-ジメチルウレア、3-(3,4-ジクロロフ

エニル) - 1 - メトキシ - 1 - メチルウレア、
 3 - (3, 4 - ジクロロフェニル) - 1, 1 - ジエ
 チルウレア、1 - (2 - メチルシクロヘキシル
) - 3 - フェニルウレアなどであり、また各種
 テトラ置換ボロン塩としてはトリメチルアンモ
 ニウムテトラフェニルボレート、トリエチルア
 ンモニウムテトラフェニルボレート、トリフェ
 ニルアンモニウムテトラフェニルボレート、ジ
 エチルメチルアンモニウムテトラフェニルボレ
 ート、テトラブチルアンモニウムテトラブチル
 ボレート、テトラブチルホスホニウムテトラフ
 エニルボレート、テトラフェニルホスホニウム
 テトラフェニルボレート、テトラフェニルホス
 ホニウムテトラブチルボレート、テトラブチル
 ホスホニウムテトラブチルボレート、テトラメ
 チルアルソニウムテトラフェニルボレート、テ
 トラフェニルアルソニウムテトラフェニルボレ
 ート、ジメチルジエチルアルソニウムテトラフ
 エニルボレートあるいはイミダゾリニウムテトラ
 フェニルボレート、2 - エチル - 4 - メチルイ

ミダゾリニウムテトラフェニルボレート、2 - エ
 チル - 1, 4 - ジメチルイミダゾリニウムテトラフ
 エニルボレート、1 - シアノエチル - 2 - フェ
 ニルイミダゾリニウムテトラフェニルボレート、
 1 - アリル - 2 - メチルイミダゾリニウムテトラ
 フェニルボレート、ピリジニウムテトラフェニ
 ルボレート、モルホリニウムテトラフェニルボ
 レート、メチルモルホリニウムテトラフェニルボ
 レートなどがあり、これらの1種以上を配合し
 て用いる。

上記の各樹脂成分の配合割合は特に限定され
 るものではないが、(a)のエポキシ樹脂と(b)のア
 ルケニルフエノール系重合体は(a)のエポキシ基
 のモル数/(b)の水酸基のモル数 = 0.8 ~ 1.2 の
 範囲が望ましく、また、(c)の潜在性硬化促進剤
 は100重量部の(a)に対し0.1 ~ 5重量部の範
 囲が望ましい。これは、エポキシ樹脂に対する
 アルケニルフエノール系重合体の配合量が少な
 過ぎると硬化物の耐熱性が充分でなく、逆に多
 過ぎると充てん剤との混練がし難くなり、硬化

物の耐熱性も余り向上がみられないためである。
 また、潜在性硬化促進剤は0.1重量部未満では
 硬化促進性が低く、逆に5重量部を越えると硬
 化が促進され過ぎ成形性や成形品の機械特性、
 加熱劣化特性等の低下が起るためである。

次に、繊維及び/又は粒状の充てん剤はガラ
 ス繊維、カーボン繊維、チタン酸カリウム繊維、
 ウオラストナイト繊維、アルミナ繊維、ジルコ
 ニア繊維、セラミック繊維、銅、アルミ、銅、
 ステンレス鋼等の金属繊維、セルロース、ナイ
 ロン、ケブラー等の有機繊維、炭酸カルシウム、
 炭酸マグネシウム、ジルコン、マイカ、クレー、
 タルク、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシ
 ウム、石こう、ドーナイト、ホウ砂、シリカ、
 熔融石英ガラス、アルミナ、硫酸バリウム、カ
 オリン、ケイ素土、ガラスビーズ、チタン白、
 グラファイト、カーボンブラック、二硫化モリ
 ブデン、テフロンパウダー、フッ化黒鉛、鹽化
 ホウ素、酸化ベリリウム、各種金属粉などであ
 る。

上記の繊維及び/又は粒状充てん剤は成形組
 成物の成形収縮率、熱膨張係数の低減、熱伝導
 率、耐摩耗性、機械強度、耐クリープ性等の向
 上、導電性、帯電防止性の付与等樹脂成分だけ
 では得られない各種特性の付与あるいは向上を
 目的に配合するものであり、その配合量は(a)~
 (c)の樹脂成分100重量部に対して50~500
 重量部、望ましくは200~400重量部の範囲
 で用いる。これらの配合量が少な過ぎると成形
 組成物に必要とされる上記の諸特性が充分得ら
 れず、逆に配合量が多過ぎると組成物の混練が
 し難くなるほか、組成物の流動性が著しく低下
 し、諸特性が優れた成形品の成形が困難になる。

なお、本発明の成形組成物には目的を損わな
 い範囲でシリコン樹脂、ポリブタジエン系樹
 脂、ビスマレイミド、ポリアミノビスマレイミ
 ド化合物などの改質材、顔料、染料、離型剤、
 カップリング剤等を配合することができる。

次に、上記各成分の混合方法について述べる。
 本発明においてアルケニルフエノール系重合体

は粉末のまま充てん剤と共にエポキシ樹脂に分散混合する。そのため、各成分は比較的低温で混合することができるため混合中にエポキシ樹脂の硬化を進行することがない。また、アルケニルフエノール系重合体は混合した成形組成物中に粉末として分散混合しているため貯蔵温度（室温）ではエポキシ樹脂とは反応し難く貯蔵安定性が良い。なお、後述の具体例で示すように得られた成形組成物の成形はアルケニルフエノール系重合体の熔融温度より高い温度で行うので、アルケニルフエノール系重合体は成形時に熔融し、エポキシ樹脂と反応硬化するため成形品の諸特性には何ら問題はない。混練装置は材料組成に応じてニーダ、ミキシングロール、リボンミキサー、押出機等を使用することができる。例えば、ニーダを用いる場合はニーダの混練槽をあらかじめ30～80℃に加熱しておき、まず、アルケニルフエノール系重合体の粉末、充てん剤、潜在性硬化促進剤及び必要に応じて各種添加剤の混合を行う。その後、エポキシ

樹脂を添加し更に混合を続ければアルケニルフエノール系重合体が粉末のまま分散した熱硬化性の成形組成物が得られる。また、ミキシングロールを用いる場合は、ロールの表面温度を30～80℃に加熱しておき、まず、ロール表面にエポキシ樹脂を粘着させる。その後、アルケニルフエノール系重合体、充てん剤、及び潜在性硬化促進剤をドライブレンドしたものをエポキシ樹脂に添加すれば上記同様の成形組成物が得られる。このようにして作製した成形組成物は、常温では半固形～固形状であり、押出機あるいは粉碎機を用いて所望の大きさに造粒し成形組成物として使用することができる。なお、上記製造方法は一例を示したものであり、このような方法に限定されるものではない。

以下実施例、比較例及び対比例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれに限定されない。

比較例1～3、実施例4～6

アルケニルフエノール系重合体としてレジン

M（丸善石油製ポリ-p-ビニルフエノール樹脂、平均分子量6,000、熔融温度170℃、水酸基当量120）を68部、潜在性硬化促進剤として表1に示す各種化合物1～3重量部、充てん剤として長さ3mmのガラス繊維100重量部及び平均粒径4.2μmの熔融石英ガラス粉300重量部、離型剤としてステアリン酸亜鉛2重量部を60℃に加熱したニーダ中で5分間混合し、これに更にエポキシ樹脂としてDEN-438〔ダウケミカル社製ノボラック型エポキシ樹脂、軟化温度38℃、粘度430P（50℃）、エポキシ当量180〕の100重量部を加え15分間混練し、目的とする成形組成物を作製した。これらの各成形組成物について190℃で1.5分及び3分間の成形を行つた（成形圧力150kg/cm²）場合の成形品の硬度、ガラス転移温度及び成形組成物の貯蔵安定性を測定した。結果を表1に示す。

表 1

	使用した潜在性硬化促進剤の種類及び配合量（重量部）	190℃／1.5 分成形				190℃／3.0 分成形				貯蔵安定性 （日） 30℃
		バコール [*] 硬 度	ガラス転 ^{**} 移温度(℃)	曲げ強度 (kg/cm ²) ^{***}		バコール [*] 硬 度	ガラス転 ^{**} 移温度(℃)	曲げ強度 (kg/cm ²) ^{***}		
				室 温	150℃			室 温	150℃	
比較例 1	2-エチル-4-メチルイミダゾール (1)	ニーダで混練中に樹脂がゲル化してしまい成形組成物作製不可能								
2	BF ₃ ・2-メチルイミダゾール (1)									
3	BF ₃ ・ピペリジン (3)	0	—	—	—	27	95	1310	135	> 30
実施例 1	3-(パラクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレア (3)	90	198	1630	1180	90	200	1650	1210	●
2	トリエチルアンモニウム・テトラフェニルボレート (3)	85	160	1570	545	88	180	1550	685	●
3	テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート (3)	86	188	1590	930	88	195	1535	965	●
4	テトラフェニルアルソニウム・テトラフェニルボレート (3)	85	178	1550	900	87	190	1560	945	●
5	ビリジニウム・テトラフェニルボレート (3)	89	189	1525	905	90	193	1500	955	●
6	メチルモルホリニウム・テトラフェニルボレート (3)	88	192	1520	930	89	195	1495	935	●

* 成形品脱型後 10~15 秒内の測定値(硬度計 № 935 使用、成形品寸法 $\phi 50 \times 5 \text{mm}$ 円板)

** JIS-K 6911 に準じた成形品の熱膨張量を測定し、その変曲点をガラス転移温度とした。

*** JIS-K 6911 に準じた。

**** 成形材料のスパイラルフローが初期値の $\frac{1}{2}$ になるまでの日数とした。

表 1 から明らかなように潜在性硬化促進剤として 2-エチル-4-メチルイミダゾール(比較例 1) 及び $\text{BF}_3 \cdot 2\text{-メチルイミダゾール}$ (比較例 2) を使用した場合エポキシ樹脂がニーダ中でゲル化してしまい成形組成物を作製することができなかつた。また、 $\text{BF}_3 \cdot \text{ビベリジン}$ (比較例 3) を使用した場合は樹脂の硬化性が遅く、190℃/3分の成形では高温物性の良好な成形品が得られなかつた。これに対し、3-(パラクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレア(実施例 1) 及び各種のテトラ置換ボロン塩を使用した(実施例 2~6) 場合は貯蔵安定性が良好なうえに速硬化性且つ高温物性の良い良好な成形品が得られた。

比較例 4~9

室温で液状のエピコート 828 [シエル化学社製粘度 150P (25℃)、エポキシ当量 190] 又は前記 DEN-438 のそれぞれ 100 重量部にアルケニルフェノール系重合体として前記レジジン M を 68 重量部加え、これを約 130℃

に加熱し熔融混合した。潜在性硬化促進剤にはそれぞれ $\text{BF}_3 \cdot \text{ビベリジン}$ を 3 重量部、3-(パラクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレアを 3 重量部又はテトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートを 3 重量部用い前記実施例と同様の方法で成形組成物を作製し、諸特性を評価した。結果を表 2 に示す。

表 2

	使用したエポキシ樹脂の種類	使用した潜在性硬化促進剤の種類	190℃／3分 成形				貯蔵安定性 (日) 30℃
			バコール 硬 度	ガラス転移 温 度 (℃)	曲げ強度 (kg/cm ²)		
					室 温	150℃	
比較例 4	エビコート 828	BF ₃ ・ピペリジン	0	—	—	—	> 30
・ 5		3-(バクロロフエニル)- 1,1-ジメチルウレア	91	205	1480	885	7
・ 6		テトラフエニルホスホニウム テトラフエニルボレート	90	192	1505	905	15
・ 7	DEN-438	BF ₃ ・ピペリジン	30	120	1400	240	> 30
・ 8		3-(バクロロフエニル)- 1,1-ジメチルウレア	ニーダで混練中に樹脂がゲル化し成形組成物作製不能				
・ 9		テトラフエニルホスホニウム テトラフエニルボレート	90	195	1550	905	10

表 2 から明らかなように、BF₃・ピベリジンを使用した（比較例 4 及び 7）場合には成形組成物の貯蔵安定性は良いが硬化性が悪く短時間の成形で高温物性が良好な成形品を得ることができない。また、3-(バラクロフエニル)-1,1-ジメチルウレアを用いた（比較例 5 及び 8）場合にはニーダで混練中に樹脂の硬化反応が進行し、得られた成形組成物は貯蔵安定性が著しく劣る。比較例 6 及び 9 のものも貯蔵安定性が劣る。

比較例 10

エポキシ樹脂として前記 DEN-438 を 100 重量部、アルケニルフエノール系重合体として前記レジン M を 68 重量部及び潜在性硬化促進剤としてテトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレートの 3 重量部をメチルエチルケトンに溶解し、樹脂成分 70 重量%のワニスを調製した。前記実施例と同様にニーダを用いてこのワニスに充てん剤としてガラス短繊維 100 重量部、熔融石英ガラス粉 300 重量部、離型

剤としてステアリン酸亜鉛 2 重量部を混合した。その後減圧乾燥器でメチルエチルケトンを除去し、成形組成物を作製した。

実施例 7

アルケニルフエノール系重合体として前記レジン M を 65 重量部、潜在性硬化促進剤としてテトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート 3 重量部、充てん剤として長さ 3mm のガラス短繊維 100 重量部及び平均粒径 4.2μm の熔融石英ガラス粉 300 重量部、離型剤としてステアリン酸亜鉛 2 重量部を 50℃ に加熱したニーダ中で 5 分間混合し、これに更にエポキシ樹脂として前記エビコート 828 を 100 重量部加えて 15 分間混練し、目的とする成形組成物を作製した。

比較例 11

エポキシ樹脂として前記エビコート 828 を 100 重量部、アルケニルフエノール系重合体として前記レジン M を 68 重量部及び潜在性硬化促進剤としてテトラフェニルホスホニウム・

テトラフェニルボレート3重量部をメチルエチルケトンに溶解し、樹脂分80重量%のワニスを開製した。前記実施例と同様にニードを用いてこのワニスをガラス短繊維100重量部、溶融石英ガラス粉300重量部、離型剤としてステアリン酸亜鉛2重量部を混合した。その後減圧乾燥器でメチルエチルケトン除去し、成形組成物を作製した。

対比例1

上記実施例3及び比較例9及び10の成形組成物は、製造方法は異なるが材料組成が共通している。これら各成形組成物を用いて成形した成形品について加熱劣化試験を行った。結果を第1図及び第2図に示す。第1図において、縦軸は重量減少率(%)を、横軸は250℃での加熱日数(日)を表す。また、第2図において、縦軸は曲げ強度保持率(%)を、横軸は250℃での加熱日数(日)を表す。

これらの結果から明らかなように、溶媒を用いて作製した比較例10の成形組成物はアルケ

ニルフェノール系重合体を粉末のまま分散混合した実施例3の成形組成物に比べて加熱減量及び曲げ強度の低下率が大きく、成形品の長期の熱劣化特性が劣る。

対比例2

上記実施例7及び比較例6及び11で作製した成形組成物を用いて成形した成形品について加熱劣化試験を行った。結果を第3図及び第4図に示す。第3図において、縦軸は重量減少率(%)を、横軸は250℃での加熱日数(日)を表す。また、第4図において、縦軸は曲げ強度保持率(%)を、横軸は250℃での加熱日数(日)を表す。

これらの結果から明らかなように、エポキシ樹脂としてエビコート828を用いた場合にも、溶媒を用いて作製した比較例11の成形組成物はアルケニルフェノール系重合体を粉末のまま分散混合した実施例7の成形組成物に比べて加熱減量及び曲げ強度の低下率が大きく、成形品の長期熱劣化特性が劣る。

このように本発明により製造された成形組成物は、貯蔵安定性が良好なうえに速硬化性で、しかも成形品は高温の機械特性、長期の熱劣化特性にも優れているという実用上極めて優れた効果を持っている。

4. 図面の簡単な説明

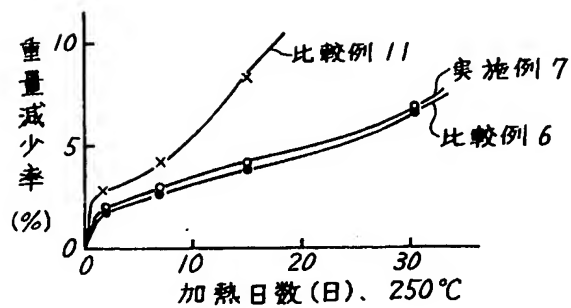
第1図及び第2図は、実施例3及び比較例9及び10で作製した成形組成物を用いて成形した成形品について加熱劣化試験を行った結果の比較を示すグラフである。また、第3図及び第4図は、実施例7及び比較例6及び11で作製した成形組成物を用いて成形した成形品について加熱劣化試験を行った結果の比較を示すグラフである。

特許出願人 株式会社 日立製作所

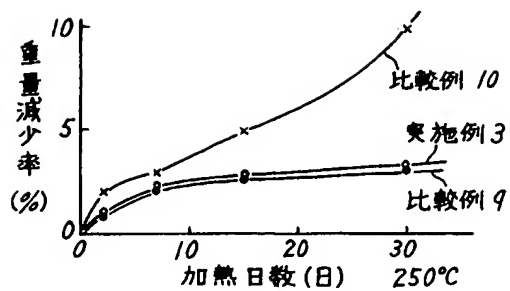
特許出願人 日立化成工業株式会社

代理人 中 本 宏

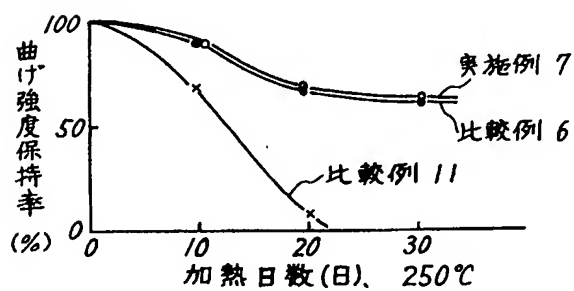
第 3 図



第 1 図



第 4 図



第 2 図

